

(12) NACH DEM VERTRAG ÜBER DIE INTERNATIONALE ZUSAMMENARBEIT AUF DEM GEBIET DES  
PATENTWESENS (PCT) VERÖFFENTLICHTE INTERNATIONALE ANMELDUNG

(19) Weltorganisation für geistiges Eigentum  
Internationales Büro



(43) Internationales Veröffentlichungsdatum  
16. August 2001 (16.08.2001)

PCT

(10) Internationale Veröffentlichungsnummer  
**WO 01/58417 A1**

(51) Internationale Patentklassifikation<sup>7</sup>: **A61K 7/38**,  
7/32, 7/00

[DE/DE]; Benrather Schloßallee 14, 40597 Düsseldorf (DE). **ANSMANN, Achim** [DE/DE]; Kirchberg 25, 40699 Erkrath (DE). **LANG, Susan** [GB/DE]; Antoniusstr. 4, 52428 Jülich (DE). **GUCKENBIEHL, Bernhard** [DE/DE]; Ignystr. 12, 50858 Köln (DE).

(21) Internationales Aktenzeichen: PCT/EP01/00986

(22) Internationales Anmeldedatum:  
31. Januar 2001 (31.01.2001)

(81) Bestimmungsstaaten (national): JP, US.

(25) Einreichungssprache: Deutsch

(84) Bestimmungsstaaten (regional): europäisches Patent (AT, BE, CH, CY, DE, DK, ES, FI, FR, GB, GR, IE, IT, LU, MC, NL, PT, SE, TR).

(26) Veröffentlichungssprache: Deutsch

**Veröffentlicht:**

- mit internationalem Recherchenbericht
- vor Ablauf der für Änderungen der Ansprüche geltenden Frist; Veröffentlichung wird wiederholt, falls Änderungen eintreffen

(30) Angaben zur Priorität:  
100 05 556.7 9. Februar 2000 (09.02.2000) DE

Zur Erklärung der Zweibuchstaben-Codes, und der anderen Abkürzungen wird auf die Erklärungen ("Guidance Notes on Codes and Abbreviations") am Anfang jeder regulären Ausgabe der PCT-Gazette verwiesen.

(71) Anmelder (für alle Bestimmungsstaaten mit Ausnahme von US): **COGNIS DEUTSCHLAND GMBH** [DE/DE]; Henkelstr. 67, 40589 Düsseldorf (DE).

(72) Erfinder; und

(75) Erfinder/Anmelder (nur für US): **BRÜNING, Stefan**



(54) **Title:** HIGHLY VISCOUS MICROEMULSIONS BASED ON SUGAR SURFACTANTS, OILY BODIES AND ALUMINIUM SALTS AND THE USE THEREOF IN THE PRODUCTION OF ANTI-PERSPIRANT GEL AND STICK PREPARATIONS

**A1** (54) **Bezeichnung:** HOCHVISKOSE MIKROEMULSIONEN AUF BASIS VON ZUCKERTENSIDEN, ÖLKÖRPERN UND ALUMINIUM-ZIRKONIUMSALZEN UND IHRE VERWENDUNG ZUR HERSTELLUNG ANTI-PERSPIRANTER GEL- UND STIFTFORMULIERUNGEN

**A1** (57) **Abstract:** The invention relates to highly viscous microemulsions having a viscosity of at least 100 000 mPas, containing: a) sugar surfactants, B) oily bodies and C) aluminium zircon salts. Preferred surfactants are alkyloligoglycosides and fatty acid-N-lakylpolyhydroxyalkylamides. The highly viscous microemulsions are used in the production of cosmetic gel and stick formulations having an anti-perspirant effect.

**A1** (57) **Zusammenfassung:** Vorgeschlagen werden hochviskose Mikroemulsionen mit einer Viskosität von mindestens 100 000 mPas, enthaltend: A) Zuckertenside, B) Ölkörper und C) Aluminium-Zirkoniumsalze. Bevorzugte Tenside sind Alkyloligoglycoside und Fettsäure - N-alkylpolyhydroxyalkylamide. Die hochviskosen Mikroemulsionen werden zur Herstellung von kosmetischen Gel- und Stiftformulierungen mit antiperspiranten Wirkung eingesetzt.

**WO 01/58417**

HOCHVISOSE MIKROEMULSIONEN AUF BASIS VON ZUCKERTENSIDEN, ÖLKÖRPERN UND ALUMINIUM-ZIRKONIUMSALZEN UND IHRE VERWENDUNG ZUR HERSTELLUNG ANTIPERSPIRANTER GEL- UND STIFTFORMULIERUNGEN

**Gebiet der Erfindung**

Die Erfindung befindet sich auf dem Gebiet der kosmetischen Emulsionen und betrifft hochviskose Mikroemulsionen auf der Basis von Zuckertensiden, Ölkörpern und Aluminium-Zirkoniumsalzen und ihre Verwendung zur Herstellung kosmetischer Gel- und Stiftformulierungen.

**Stand der Technik**

Mikroemulsionen sind optisch isotrope, thermodynamisch stabile Systeme, die eine wasserunlösliche Ölkomponente, Emulgatoren und Wasser enthalten. Das klare bzw. transparente Aussehen der Mikroemulsionen ist eine Folge der geringen Teilchengröße der dispergierten Emulsionströpfchen, die im wesentlichen unter 300 nm liegt, wobei im Bereich zwischen 100 und 300 nm feinteilige, in der Durchsicht braunrot und im Auflicht bläulich schimmernde und im Bereich unter 100 nm optisch klare Mikroemulsionen auftreten. Die Tröpfchengröße von Makroemulsionen liegt im wesentlichen über 300 nm.

Mikroemulsionen haben wegen ihrer gegenüber Makroemulsionen höheren Stabilität, feineren Verteilung der inneren Phase, der meist höheren Effektivität und der besseren transdermalen Penetration der darin eingearbeiteten Wirkstoffe eine erhebliche Bedeutung bei der Formulierung kosmetischer und pharmazeutischer Zubereitungen. Ihr Einsatz in wasserhaltigen kosmetischen Gel- und Stiftpräparaten, die als Antitranspirant- oder Deodorantprodukte auf dem Markt zu finden sind, erfordert jedoch eine hohe Konsistenz. Die Einstellung der Viskosität eines solchen Systems mit langkettigen Polymeren führt häufig zum Verlust der gewünschten Transparenz oder zur Verschiebung des thermodynamischen Gleichgewichtes. Die herkömmlichen Verdicker, vorwiegend Polymere, hinterlassen ein klebriges Hautgefühl nach Anwendung der sie enthaltenen Formulierungen.

Zudem werden Antitranspirant- oder Deodorantprodukte bei einem sauren pH-Wert von ca. 4 formuliert und benötigen dazu besondere in diesem pH-Bereich stabile Verdickersysteme, wie z.B. Polydiele in Kombination mit Dibenzylidensorbitol.

Daneben gibt es seit vielen Jahren eine Vielzahl von Antitranspirantstiften auf Basis natürlicher oder synthetischer Wachse auf dem Markt, in denen der Wirkstoff als Puder in die Wachsmatrix eingebracht wird. Hierbei ist von Nachteil, daß diese Stifte stark fettend sind und häufig ein weißer Rückstand auf der Haut verbleibt.

Die komplexe Aufgabe besteht darin, Mikroemulsionen mit hoher Viskosität zur Verfügung zu stellen, die sich durch Transparenz und hohe Stabilität auszeichnen und ohne die nachteiligen sensorischen Effekte großer Mengen polymerer Verdicker im Antitranspiransbereich als Gel - oder Stiftformulierung eingesetzt werden können. In der Formulierung sollen ölige und wäßrige Lösungen verarbeitet werden können, so daß eine homogene Verteilung vereinfacht wird.

### **Beschreibung der Erfindung**

Gegenstand der Erfindung sind hochviskose Mikroemulsionen, die

- A) Zuckertenside,
- B) Ölkörper und
- C) Aluminium-Zirkoniumsalze

enthalten.

Überraschender Weise wurde gefunden, daß die Kombination von Zuckertensiden, Ölkörpern und Aluminium-Zirkoniumsalzen zu klaren transparenten Mikroemulsionen mit Viskositäten von mindestens 100 000 mPas, vorzugsweise 400 000 mPas und insbesondere 800 000 bis 3000 000 mPas führt.

Neben ihrer Stabilität und Transparenz weisen die erfindungsgemäßen Formulierungen eine Konsistenz auf, die eine Verarbeitung in Gel- oder Stiftform ermöglicht. Herkömmliche polymere Verdicker, die mit dem Nachteil des klebrigen Hautgefühls behaftet sind, können reduziert oder sogar vermieden werden. In der Formulierung können ölige und wäßrige Lösungen verarbeitet werden, so daß eine homogene Verteilung vereinfacht wird.

Zuckertenside

Zuckertenside stellen oberflächenaktive Substanzen auf der Basis von Kohlenhydraten dar. Hierzu zählen beispielsweise Zuckerester, Sorbitanester und Polysorbate, sowie Alkyloligoglucoside und Fettsäureglucamide.

Zuckerester sind Ester von Mono - oder Oligosacchariden, im weiteren Sinne auch von Zuckeralkoholen, mit organischen oder anorganischen Säuren.

Die technisch wichtigsten Zuckerester sind die Mono- und Diester der Zucker, insbesondere der Saccharose, mit höheren Fettsäuren wie Laurin-, Myristin-, Palmitin-, Stearin-, Ölsäure oder mit Talgfettsäuren. Diese Zuckerester besitzen ausgeprägte grenzflächenaktive Eigenschaften [vgl. **Römpf Lexikon Chemie – Version 2.0, Stuttgart/New York: Georg Thieme Verlag 1999**].

Sorbitanester sind Mono-, Di- u. Triester der Sorbitane mit Fettsäuren. Sorbitanester und ihre ethoxylierten Derivate (Polysorbate) werden als besonders umweltverträgliche nichtionische Tenside in der Kosmetik, Pharmazie und Nahrungsmittel-Industrie eingesetzt. [ vgl. **J. Am. Oil. Chem. Soc. 66, 1581 (1989), Tenside Surf. Deterg. 27, 350 (1990)**].

Alkyl- und/oder Alkenyloligoglykoside

Alkyl- und Alkenyloligoglykoside, die als Emulgatorkomponente in Betracht kommen, stellen bekannte nichtionische Tenside dar, die der Formel (I) folgen,

$R^1O-[G]_p$

(I)

in der  $R^1$  für einen Alkyl- und/oder Alkenylrest mit 4 bis 22 Kohlenstoffatomen,  $G$  für einen Zuckerrest mit 5 oder 6 Kohlenstoffatomen und  $p$  für Zahlen von 1 bis 10 steht. Sie können nach den einschlä-gigen Verfahren der präparativen organischen Chemie erhalten werden. Stellvertretend für das umfangreiche Schrifttum sei hier auf die Schriften **EP-A1 0 301 298** und **WO 90/03977** verwiesen.

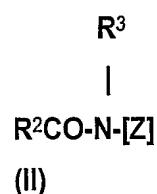
Die Alkyl- und/oder Alkenyloligoglykoside können sich von Aldosen bzw. Ketosen mit 5 oder 6 Kohlenstoffatomen, vorzugsweise der Glucose ableiten. Die Indexzahl  $p$  in der allgemeinen Formel (I) gibt den Oligomerisierungsgrad (DP), d. h. die Verteilung von Mono- und Oligoglykosiden

an und steht für eine Zahl zwischen 1 und 10. Während  $p$  in einer gegebenen Verbindung stets ganzzahlig sein muß und hier vor allem die Werte  $p = 1$  bis 6 annehmen kann, ist der Wert  $p$  für ein bestimmtes Alkyloligoglykosid eine analytisch ermittelte rechnerische Größe, die meistens eine gebrochene Zahl darstellt. Vorzugsweise werden Alkyl- und/oder Alkenyloligoglykoside mit einem mittleren Oligomerisierungsgrad  $p$  von 1,1 bis 3,0 eingesetzt. Aus anwendungstechnischer Sicht sind solche Alkyl- und/oder Alkenyloligoglykoside bevorzugt, deren Oligomerisierungsgrad kleiner als 1,7 ist und insbesondere zwischen 1,2 und 1,4 liegt.

Der Alkyl- bzw. Alkenylrest  $R^1$  kann sich von primären Alkoholen mit 4 bis 11, vorzugsweise 8 bis 10 Kohlenstoffatomen ableiten. Typische Beispiele sind Butanol, Capronalkohol, Caprylalkohol, Caprinalkohol und Undecylalkohol sowie deren technische Mischungen, wie sie beispielsweise bei der Hydrierung von technischen Fettsäuremethylestern oder im Verlauf der Hydrierung von Aldehyden aus der Roelen'schen Oxsynthese erhalten werden. Bevorzugt sind Alkyloligoglucoside der Kettenlänge  $C_8$ - $C_{10}$  ( $DP = 1$  bis 3), die als Vorlauf bei der destillativen Auftrennung von technischem  $C_8$ - $C_{18}$ -Kokosfettalkohol anfallen und mit einem Anteil von weniger als 6 Gew.-% m/m  $C_{12}$ -Alkohol verunreinigt sein können sowie Alkyloligoglucoside auf Basis technischer  $C_{9/11}$ -Oxo-alkohole ( $DP = 1$  bis 3). Der Alkyl- bzw. Alkenylrest  $R^1$  kann sich ferner auch von primären Alkoholen mit 12 bis 22, vorzugsweise 12 bis 14 Kohlenstoffatomen ableiten. Typische Beispiele sind Laurylalkohol, Myristyl-alkohol, Cetylalkohol, Palmoleylalkohol, Stearylalkohol, Isostearylalkohol, Oleylalkohol, Elaidylalkohol, Petroselinylalkohol, Arachylalkohol, Gadoleylalkohol, Behenylalkohol, Erucylalkohol, Brassidylalkohol sowie deren technische Gemische, die wie oben beschrieben erhalten werden können. Bevorzugt sind Alkyloligoglucoside auf Basis von gehärtetem  $C_{12/14}$ -Kokosalkohol mit einem DP von 1 bis 3.

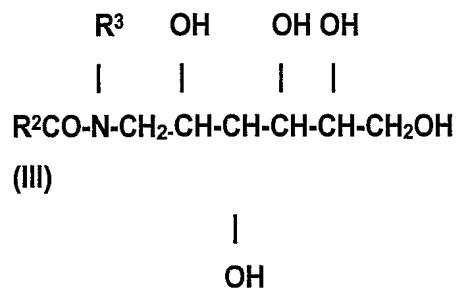
#### Fettsäure-N-alkylpolyhydroxyalkylamide

Fettsäure-N-alkylpolyhydroxyalkylamide, stellen nichtionische Tenside dar, die der Formel (II) folgen,



in der  $R^2CO$  für einen aliphatischen Acylrest mit 6 bis 22 Kohlenstoffatomen,  $R^3$  für Wasserstoff, einen Alkyl- oder Hydroxyalkylrest mit 1 bis 4 Kohlenstoffatomen und  $[Z]$  für einen linearen oder verzweigten Polyhydroxyalkylrest mit 3 bis 12 Kohlenstoffatomen und 3 bis 10 Hydroxylgruppen steht. Bei den Fettsäure-N-alkylpolyhydroxyalkylamiden handelt es sich um bekannte Stoffe, die üblicherweise durch reduktive Aminierung eines reduzierenden Zuckers mit Ammoniak, einem Alkylamin oder einem Alkanolamin und nachfolgende Acylierung mit einer Fettsäure, einem Fett-säurealkylester oder einem Fett-säurechlorid erhalten werden können. Hinsichtlich der Verfahren zu ihrer Herstellung sei auf die US-Patentschriften **US 1,985,424**, **US 2,016,962** und **US 2,703,798** sowie die Internationale Patentanmeldung **WO 92/06984** verwiesen. Eine Übersicht zu diesem Thema von H.Kelkenberg findet sich in **Tens.Surf. Deterg. 25, 8 (1988)**.

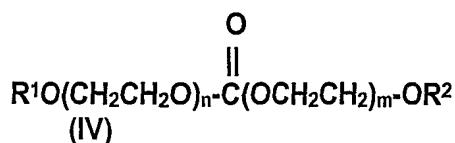
Vorzugsweise leiten sich die Fettsäure-N-alkylpolyhydroxyalkylamide von reduzierenden Zuckern mit 5 oder 6 Kohlenstoffatomen, insbesondere von der Glucose ab. Die bevorzugten Fettsäure-N-alkyl-polyhydroxyalkylamide stellen daher **Fettsäure-N-alkylglucamide** dar, wie sie durch die Formel (III) wiedergegeben werden:



Vorzugsweise werden als Fettsäure-N-alkylpolyhydroxyalkylamide Glucamide der Formel (III) eingesetzt, in der  $R^3$  für Wasserstoff oder eine Alkylgruppe steht und  $R^2CO$  für den Acylrest der Capronsäure, Caprylsäure, Caprinsäure, Laurinsäure, Myristinsäure, Palmitinsäure, Palmoleinsäure, Stearin-säure, Isostearinsäure, Ölsäure, Elaidinsäure, Petroselinsäure, Linolsäure, Linolensäure, Arachinsäure, Gadoleinsäure, Behensäure oder Erucasäure bzw. derer technischer Mischungen steht. Besonders bevorzugt sind Fettsäure-N-alkyl-glucamide der Formel (III), die durch reduktive Aminierung von Gluco-se mit Methylamin und anschließende Acylierung mit Laurinsäure oder  $C_{12/14}$ -Kokosfettsäure bzw. einem entsprechenden Derivat erhalten werden. Weiterhin können sich die Polyhydroxyalkylamide auch von Maltose und Palatinose ableiten.

### Ölkörper

Als Ölkörper kommen beispielsweise Guerbetalkohole auf Basis von Fettalkoholen mit 6 bis 18, vorzugsweise 8 bis 10 Kohlenstoffatomen, Ester von linearen C<sub>6</sub>-C<sub>22</sub>-Fettsäuren mit linearen C<sub>6</sub>-C<sub>22</sub>-Fettalkoholen, Ester von verzweigten C<sub>6</sub>-C<sub>13</sub>-Carbonsäuren mit linearen C<sub>6</sub>-C<sub>22</sub>-Fettalkoholen, wie z.B. Myristylmyristat, Myristylpalmitat, Myristylstearat, Myristylisostearat, Myristyloleat, Myristylbehenat, Myristylerucat, Cetylmyristat, Cetylpalmitat, Cetylstearat, Cetylisostearat, Cetyloleat, Cetylbehenat, Cetylerucat, Stearylmyristat, Stearylpalmitat, Stearylstearat, Stearylisostearat, Stearyloleat, Stearylbehenat, Stearyluerucat, Isostearylmyristat, Isostearylpalmitat, Isostearylstearat, Isostearylisostearat, Isostearyloleat, Isostearylbehenat, Isostearyluerucat, Behenylmyristat, Behenylpalmitat, Behenylstearat, Behenylisostearat, Behenyloleat, Behenylbehenat, Behenyluerucat, Erucylmyristat, Erucylpalmitat, Erucylstearat, Erucylisostearat, Erucyloleat, Erucylbehenat und Erucyluerucat. Daneben eignen sich Ester von linearen C<sub>6</sub>-C<sub>22</sub>-Fettsäuren mit verzweigten Alkoholen, insbesondere 2-Ethylhexanol, Ester von C<sub>18</sub>-C<sub>38</sub>-Alkylhydroxycarbonsäuren mit linearen oder verzweigten C<sub>6</sub>-C<sub>22</sub>-Fettalkoholen (vgl. DE 19756377 A1), insbesondere Dioctyl Malate, Ester von linearen und/oder verzweigten Fettsäuren mit mehrwertigen Alkoholen (wie z.B. Propylenglycol, Dimerdiol oder Trimertriol) und/oder Guerbetalkoholen, Triglyceride auf Basis C<sub>6</sub>-C<sub>10</sub>-Fettsäuren, flüssige Mono-/Di-/Triglyceridmischungen auf Basis von C<sub>6</sub>-C<sub>18</sub>-Fettsäuren, Ester von C<sub>6</sub>-C<sub>22</sub>-Fettalkoholen und/oder Guerbetalkoholen mit aromatischen Carbonsäuren, insbesondere Benzoesäure, Ester von C<sub>2</sub>-C<sub>12</sub>-Dicarbonsäuren mit linearen oder verzweigten Alkoholen mit 1 bis 22 Kohlenstoffatomen oder Polyolen mit 2 bis 10 Kohlenstoffatomen und 2 bis 6 Hydroxylgruppen, pflanzliche Öle, verzweigte primäre Alkohole, substituierte Cyclohexane, lineare und verzweigte C<sub>6</sub>-C<sub>22</sub>-Fettalkoholcarbonate, Guerbetcarbonate, Ester der Benzoesäure mit linearen und/oder verzweigten C<sub>6</sub>-C<sub>22</sub>-Alkoholen (z.B. Finsolv® TN), lineare oder verzweigte, symmetrische oder unsymmetrische Dialkylether mit 6 bis 22 Kohlenstoffatomen pro Alkylgruppe, Ringöffnungsprodukte von epoxidierten Fettsäureestern mit Polyolen, Siliconöle (Cyclomethicone, Siliciummethiconypen u.a.) und/oder aliphatische bzw. naphthenische Kohlenwasserstoffe, wie z.B. wie Squalan, Squalen oder Dialkylcyclohexane, Dialkylcarbonate der Formel (IV),



in der R<sup>1</sup> für einen linearen Alkyl- und/oder Alkenylrest mit 6 bis 22 Kohlenstoffatomen, einen 2-Ethylhexyl-, Isotridecyl- oder Isostearylrest oder einen Rest, der sich von einem Polyol mit 2 bis 15 Kohlenstoffatome und mindestens zwei Hydroxylgruppen ableitet, R<sup>2</sup> für R<sup>1</sup> oder einen Alkylrest mit 1 bis 5 Kohlenstoffatomen steht und n und m unabhängig voneinander 0 oder Zahlen von 1 bis 100 bedeuten, vorzugsweise Dioctylcarbonat, in Betracht.

### Aluminium-Zirkoniumsalze

Salze des Aluminiums, Zirkoniums oder des Zinks werden als adstringierende Antitranspirant-Wirkstoffe eingesetzt. Insbesondere Aluminium-Zirkonium-Salze zeichnen sich durch gute antihydrotische Wirksamkeit aus. Sie stellen vorzugsweise Komplexverbindungen von Aminosäuren z. B. Glycin mit Chlorhydratsalzen der Metalle Aluminium und Zirkonium im Verhältnis Al:Zr von 3 bis 10 zu 1 dar. (Verhältnis Metalle:Chlorid von 0.9 bis 2.1 zu 1). Bevorzugt werden Aluminium-Zirkonium-Trichlorhydrat, Aluminium-Zirkonium-tetrachlorhydrat, Aluminium-Zirkonium-pentachlorhydrat, Aluminium-Zirkonium-octachlorhydrat in kosmetischen Formulierungen eingesetzt.

### Verdickungsmittel

Geeignete Verdickungsmittel sind beispielsweise Polysaccharide, insbesondere Xanthan-Gum, Guar-Guar, Agar-Agar, Alginate und Tylosen, Carboxymethylcellulose und Hydroxyethylcellulose, ferner höhermolekulare Polyethylenglycolmono- und -diester von Fettsäuren, Polyacrylate, Polyvinylalkohol und Polyvinylpyrrolidon, Tenside wie beispielsweise ethoxylierte Fettsäureglyceride, Ester von Fettsäuren mit Polyolen wie beispielsweise Pentaerythrit oder Trimethylolpropan, Fettalkoholethoxylate mit eingeengter Homologenverteilung oder Alkyloligoglucoside sowie Elektrolyte wie Kochsalz und Ammoniumchlorid. Der Vorteil der erfindungsgemäßen Formulierung ermöglicht jedoch eine Reduktion der eingesetzten Mengen an Verdickern. Werden der erfindungsgemäßen Formulierung 2% m/m Verdicker zugesetzt, so wird bereits eine Steigerung der Viskosität bis zu mindestens 2000 000 mPas, vorzugsweise 2000 000 bis 3000 000 mPas erreicht.

### Co-Emulgatoren

Zur Herstellung von Mikroemulsionen werden Zuckertenside in Kombination mit Co-Emulgatoren eingesetzt, von denen bevorzugt Partialglyceride Anwendung finden. Das Verhältnis Zuckerten-

side/Partialglyceride sollte im Bereich 10 : 90 bis 90 : 10, vorzugsweise 20 : 80 bis 80:20, insbesondere 40 : 60 bis 60 : 40 liegen.

Als Co-Emulgatoren kommen beispielsweise nichtionogene Tenside aus mindestens einer der folgenden Gruppen in Frage:

- Anlagerungsprodukte von 2 bis 30 Mol Ethylenoxid und/ oder 0 bis 5 Mol Propylenoxid an lineare Fettalkohole mit 8 bis 22 C-Atomen, an Fettsäuren mit 12 bis 22 C-Atomen und an Alkylphenole mit 8 bis 15 C-Atomen in der Alkylgruppe;
- C<sub>12/18</sub>-Fettsäuremono- und -diester von Anlagerungsprodukten von 1 bis 30 Mol Ethylenoxid an Glycerin;
- Glycerinmono- und -diester von gesättigten und ungesättigten Fettsäuren mit 6 bis 22 Kohlenstoffatomen und deren Ethylenoxidanlagerungsprodukte;
- Anlagerungsprodukte von 15 bis 60 Mol Ethylenoxid an Ricinusöl und/oder gehärtetes Ricinusöl;
- Polyol- und insbesondere Polyglycerinester wie z.B. Polyglycerinpolyricinoleat oder Polyglycerinpoly-12-hydroxystearat. Ebenfalls geeignet sind Gemische von Verbindungen aus mehreren dieser Substanzklassen;
- Anlagerungsprodukte von 2 bis 15 Mol Ethylenoxid an Ricinusöl und/oder gehärtetes Ricinusöl;
- Partialester auf Basis linearer, verzweigter, ungesättigter bzw. gesättigter C<sub>12/22</sub>-Fettsäuren, Ricinolsäure sowie 12-Hydroxystearinsäure und Glycerin, Polyglycerin, Pentaerythrit, Dipentaerythrit;
- Trialkylphosphate;
- Wollwachsalkohole;
- Polysiloxan-Polyalkyl-Polyether-Copolymere bzw. entsprechende Derivate;
- Mischester aus Pentaerythrit, Fettsäuren, Citronensäure und Fettalkohol gemäß **DE-PS 11 65 574** sowie
- Polyalkylenglycole;
- Mono-, Di- und Trialkylphosphate sowie Mono-, Di- und/oder Tri-PEG-alkylphosphate und deren Salze;
- Block-Copolymere z.B. Polyethylenglycol-30 Dipolyhydroxystearate;
- Polymeremulgatoren, z.B. Pemulen-Typen (TR-1,TR-2) von Goodrich;
- Glycerincarbonat.

Die Anlagerungsprodukte von Ethylenoxid und/oder von Propylenoxid an Fettalkohole, Fettsäuren, Alkylphenole oder an Ricinusöl stellen bekannte, im Handel erhältliche Produkte dar. Es handelt sich dabei um Homologengemische, deren mittlerer Alkoxylierungsgrad dem Verhältnis der Stoffmengen von Ethylenoxid und/ oder Propylenoxid und Substrat, mit denen die Anlagerungsreaktion durchgeführt wird, entspricht. C<sub>12/18</sub>-Fettsäuremono- und -diester von Anlagerungsprodukten von Ethylenoxid an Glycerin sind aus **DE 2024051 PS** als Rückfettungsmittel für kosmetische Zubereitungen bekannt.

Typische Beispiele für geeignete Partialglyceride sind Hydroxystearinsäuremonoglycerid, Hydroxystearinsäurediglycerid, Isostearinsäuremonoglycerid, Isostearinsäurediglycerid, Ölsäuremonoglycerid, Ölsäurediglycerid, Ricinolsäuremoglycerid, Ricinolsäurediglycerid, Linolsäuremonoglycerid, Linolsäurediglycerid, Linolensäuremonoglycerid, Linolensäurediglycerid, Erucasäuremonoglycerid, Erucasäurediglycerid, Weinsäuremonoglycerid, Weinsäurediglycerid, Citronensäuremonoglycerid, Citronendiglycerid, Äpfelsäuremonoglycerid, Äpfelsäurediglycerid sowie deren technische Gemische, die untergeordnet aus dem Herstellungsprozeß noch geringe Mengen an Triglycerid enthalten können. Ebenfalls geeignet sind Anlagerungsprodukte von 1 bis 30, vorzugsweise 5 bis 10 Mol Ethylenoxid an die genannten Partialglyceride.

Typische Beispiele für geeignete Polyglycerinester sind Polyglyceryl-2 Dipolyhydroxystearate (Dehymuls® PGPH), Polyglycerin-3-Diisostearate (Lameform® TGI), Polyglyceryl-4 Isostearate (Isolan® GI 34), Polyglyceryl-3 Oleate, Diisostearoyl Polyglyceryl-3 Diisostearate (Isolan® PDI), Polyglyceryl-3 Methylglucose Distearate (Tego Care® 450), Polyglyceryl-3 Beeswax (Cera Bellina®), Polyglyceryl-4 Caprate (Polyglycerol Caprate T2010/90), Polyglyceryl-3 Cetyl Ether (Chimexane® NL), Polyglyceryl-3 Distearate (Cremophor® GS 32) und Polyglyceryl Polyricinoleate (Admul® WOL 1403) Polyglyceryl Dimerate Isostearate sowie deren Gemische. Beispiele für weitere geeignete Polyolester sind die gegebenenfalls mit 1 bis 30 Mol Ethylenoxid umgesetzten Mono-, Di- und Triester von Trimethylolpropan oder Pentaerythrit mit Laurinsäure, Kokosfettsäure, Talgfettsäure, Palmitinsäure, Stearinsäure, Ölsäure, Behensäure und dergleichen.

Als zusätzliche Komponente mit co-emulgierenden Eigenschaften können die Zubereitungen weiterhin Fettalkohole enthalten. Hierunter sind primäre aliphatische Alkohole wie Capronalkohol, Caprylalkohol, 2-Ethylhexylalkohol, Caprinalkohol, Laurylalkohol, Isotridecylalkohol, Myristylalkohol, Cetylalkohol, Palmoleylalkohol, Stearylalkohol, Isostearylalkohol, Oleylalkohol, Elaidylalkohol, Petroselinylalkohol, Linolylalkohol, Linolenylalkohol, Elaeostearylalkohol, Arachylalkohol, Gadoyleylalkohol, Behenylalkohol, Erycylalkohol und Brassidylalkohol zu verstehen, sowie deren technische Mischungen, die z.B. bei der Hochdruckhydrierung von technischen Methylestern

auf Basis von Fetten und Ölen oder Aldehyden aus der Roelen'schen Oxosynthese sowie als Monomerfraktion bei der Dimerisierung von ungesättigten Fettalkoholen anfallen. Bevorzugt sind technische Fettalkohole mit 12 bis 18 Kohlenstoffatomen wie beispielsweise Kokosfettalkohol. Der Anteil der Fettalkohole an den Zubereitungen kann 1 bis 35 und vorzugsweise 5 bis 30 Gew.-% betragen.

Alternativ können auch Diole eingesetzt werden. Typische Beispiele hierfür sind 1,12-Dodecandiol, 1,16-Hexadecandiol, 12-Hydroxystearylalkohol sowie Ringöffnungsprodukte von epoxidierten C<sub>6</sub>-C<sub>22</sub>-Olefinen mit Wasser oder Polyolen, vorzugsweise Glycerin. Der Anteil der Diole an den Zubereitungen kann 1 bis 35 und vorzugsweise 5 bis 30 Gew.-% betragen.

Weiterhin können als Emulgatoren zwitterionische Tenside verwendet werden. Als zwitterionische Tenside werden solche oberflächenaktiven Verbindungen bezeichnet, die im Molekül mindestens eine quartäre Ammoniumgruppe und mindestens eine Carboxylat- und eine Sulfonatgruppe tragen. Besonders geeignete zwitterionische Tenside sind die sogenannten Betaine wie die N-Alkyl-N,N-dimethylammoniumglycinate, beispielsweise das Kokosalkyldimethylammoniumglycinat, N-Acyl-amino-propyl-N,N-dimethylammoniumglycinate, beispielsweise das Kokosacyl-aminopropyldimethylammoniumglycinat, und 2-Alkyl-3-carboxymethyl-3-hydroxyethylimidazoline mit jeweils 8 bis 18 C-Atomen in der Alkyl- oder Acylgruppe sowie das Kokosacylaminooethyl-hydroxyethylcarboxymethylglycinat. Besonders bevorzugt ist das unter der CTFA-Bezeichnung *Cocamidopropyl Betaine* bekannte Fettsäureamid-Derivat. Ebenfalls geeignete Emulgatoren sind ampholytische Tenside. Unter ampholytischen Tensiden werden solche oberflächenaktiven Verbindungen verstanden, die außer einer C<sub>8/18</sub>-Alkyl- oder -Acylgruppe im Molekül mindestens eine freie Aminogruppe und mindestens eine -COOH- oder -SO<sub>3</sub>H-Gruppe enthalten und zur Ausbildung innerer Salze befähigt sind. Beispiele für geeignete ampholytische Tenside sind N-Alkylglycine, N-Alkylpropionsäuren, N-Alkylaminobuttersäuren, N-Alkyliminodipropionsäuren, N-Hydroxyethyl-N-alkylamidopropylglycine, N-Alkytaurine, N-Alkylsarcosine, 2-Alkylaminopropionsäuren und Alkylaminoessigsäuren mit jeweils etwa 8 bis 18 C-Atomen in der Alkylgruppe. Besonders bevorzugte ampholytische Tenside sind das N-Kokosalkylaminopropionat, das Kokosacylaminooethylaminopropionat und das C<sub>12/18</sub>-Acylsarcosin. Neben den ampholytischen kommen auch quartäre Emulgatoren in Betracht, wobei solche vom Typ der Esterquats, vorzugsweise methylquaternierte Difettsäuretriethanolaminester-Salze, besonders bevorzugt sind.

### Gewerbliche Anwendbarkeit

Mikroemulsionen mit hoher Viskosität können Verwendung finden in kosmetischen Gel - und Stift-formulierungen, die als Antitranspirantien eingesetzt werden. Antitranspirantien, auch Antiperspirantien genannt, sind kosmetische Mittel, die durch Beeinflussung der Aktivität der ekkrienen Schweißdrüsen die Schweißbildung reduzieren und damit Achselnässe reduzieren und zu einer Verminderung des Körpergeruchs beitragen. Antitranspirantien werden bisher vorzugsweise als wasserfreie Suspensionen oder als wasserhaltige Lösungen oder Emulsionen formuliert. Bei entsprechend hoher Viskosität können die erfindungsgemäßen Mikroemulsionen jedoch direkt zur Verarbeitung in Gelen oder Stiften eingesetzt werden. Sie haben typischerweise folgende Zusammensetzung:

- A) 1– 40 % m/m, vorzugsweise 10- 30% m/m, insbesondere 15- 20% m/m Zuckertenside,
- B) 10– 50 % m/m, vorzugsweise 18– 35% m/m, insbesondere 20– 25 % m/m Ölkörper
- C) 5– 40 % m/m vorzugsweise 10– 30 % m/m, insbesondere 15- 20% m/m Aluminium-Zirkoniumsalze
- D) 0– 10 % m/m, vorzugsweise 1– 8 % m/m, insbesondere 2– 5 % m/m Verdickungsmittel

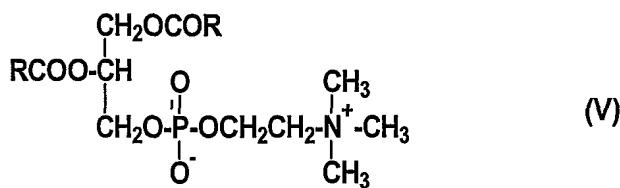
mit der Maßgabe, daß sich die Mengenangaben gegebenenfalls mit Wasser und/oder anderen üblichen Hilfs- und Zusatzstoffen zu 100 % m/m addieren.

Als weitere Hilfs- und Zusatzstoffe können die erfindungsgemäßen Zubereitungen Überfettungs-mittel, Fette, Wachse, Lecithine, Phospholipide, biogene Wirkstoffe, Antioxidantien, Solubilisatoren, Konservierungsmittel, Parfümöl, Farbstoffe und dergleichen enthalten.

### Fette und Wachse

Typische Beispiele für Fette sind Glyceride, d.h. feste oder flüssige pflanzliche oder tierische Pro-dukte, die im wesentlichen aus gemischten Glycerinestern höherer Fettsäuren bestehen, als Wachse kommen unter anderem natürliche Wachse, wie z.B. Candelillawachs, Carnaubawachs, Japanwachs, Espartograswachs, Korkwachs, Guarumawachs, Reiskeimölwachs, Zuckerrohr-wachs, Ouricurywachs, Montanwachs, Bienenwachs, Schellackwachs, Walrat, Lanolin (Woll-wachs), Bürzelfett, Ceresin, Ozokerit (Erdwachs), Petrolatum, Paraffinwachse, Mikrowachse; che-misch modifizierte Wachse (Hartwachse), wie z.B. Montanesterwachse, Sasolwachse, hydrierte

Jojobawachse sowie synthetische Wachse, wie z.B. Polyalkylenwachse und Polyethylenglycolwachse in Frage. Neben den Fetten kommen als Zusatzstoffe auch fettähnliche Substanzen, wie Lecithine und Phospholipide in Frage. Unter der Bezeichnung Lecithine versteht der Fachmann diejenigen Glycero-Phospholipide, die sich aus Fettsäuren, Glycerin, Phosphorsäure und Cholin durch Veresterung bilden. Lecithine werden in der Fachwelt daher auch häufig als Phosphatidylcholine (PC) bezeichnet und folgen der allgemeinen Formel (V)



wobei R typischerweise für lineare aliphatische Kohlenwasserstoffreste mit 15 bis 17 Kohlenstoff-Atomen und bis zu 4 cis-Doppelbindungen steht. Als Beispiele für natürliche Lecithine seien die Kephaline genannt, die auch als Phosphatidsäuren bezeichnet werden und Derivate der 1,2-Diacyl-sn-glycerin-3-phosphorsäuren darstellen. Dem gegenüber versteht man unter Phospholipiden gewöhnlich Mono- und vorzugsweise Diester der Phosphorsäure mit Glycerin (Glycerinphosphate), die allgemein zu den Fetten gerechnet werden. Daneben kommen auch Sphingosine bzw. Sphingolipide in Frage.

## Überfettungsmittel

Als Überfettungsmittel können Substanzen wie beispielsweise Lanolin und Lecithin sowie polyeoxylierte oder acyierte Lanolin- und Lecithinderivate, Polyolfettsäureester, Monoglyceride und Fettsäurealkanolamide verwendet werden, wobei die letzteren gleichzeitig als Schaumstabilisatoren dienen.

## Antioxidantien

Typische Beispiele für geeignete Antioxidantien sind Aminosäuren (z.B. Glycin, Histidin, Tyrosin, Tryptophan) und deren Derivate, Imidazole (z.B. Urocaninsäure) und deren Derivate, Peptide wie D,L-Carnosin, D-Carnosin, L-Carnosin und deren Derivate (z.B. Anserin), Carotinoide, Carotine (z.B.  $\alpha$ -Carotin,  $\beta$ -Carotin, Lycopin) und deren Derivate, Chlorogensäure und deren Derivate, Li-

ponsäure und deren Derivate (z.B. Dihydroliponsäure), Aurothioglucose, Propylthiouracil und andre Thiole (z.B. Thioredoxin, Glutathion, Cystein, Cystin, Cystamin und deren Glycosyl-, N-Acetyl-, Methyl-, Ethyl-, Propyl-, Amyl-, Butyl- und Lauryl-, Palmitoyl-, Oleyl-,  $\gamma$ -Linoleyl-, Cholesteryl- und Glycerylester) sowie deren Salze, Dilaurylthiodipropionat, Distearylthiodipropionat, Thiodipropionsäure und deren Derivate (Ester, Ether, Peptide, Lipide, Nukleotide, Nukleoside und Salze) sowie Sulfoximinverbindungen (z.B. Buthioninsulfoximine, Homocysteinsulfoximin, Butioninsulfone, Penta-, Hexa-, Heptathioninsulfoximin) in sehr geringen verträglichen Dosierungen (z.B. pmol bis  $\mu$ mol/kg), ferner (Metall)-Chelatoren (z.B.  $\alpha$ -Hydroxyfettsäuren, Palmitinsäure, Phytinsäure, Lactoferrin),  $\alpha$ -Hydroxysäuren (z.B. Citronensäure, Milchsäure, Äpfelsäure), Huminsäure, Gallensäure, Gallenextrakte, Bilirubin, Biliverdin, EDTA, EGTA und deren Derivate, ungesättigte Fettsäuren und deren Derivate (z.B.  $\gamma$ -Linolensäure, Linolsäure, Ölsäure), Folsäure und deren Derivate, Ubichinon und Ubichinol und deren Derivate, Vitamin C und Derivate (z.B. Ascorbylpalmitat, Mg-Ascorbylphosphat, Ascorbylacetat), Tocopherole und Derivate (z.B. Vitamin-E-acetat), Vitamin A und Derivate (Vitamin-A-palmitat) sowie Koniferylbenzoat des Benzoeharzes, Rutinsäure und deren Derivate,  $\alpha$ -Glycosylrutin, Ferulasäure, Furfurylidenglucitol, Carnosin, Butylhydroxytoluol, Butylhydroxyanisol, Nordihydroguajakharzsäure, Nordihydroguajaretsäure, Trihydroxybutyrophonen, Harnsäure und deren Derivate, Mannose und deren Derivate, Superoxid-Dismutase, Zink und dessen Derivate (z.B. ZnO, ZnSO<sub>4</sub>) Selen und dessen Derivate (z.B. Selen-Methionin), Stilbene und deren Derivate (z.B. Stilbenoxid, trans-Stilbenoxid) und die erfindungsgemäß geeigneten Derivate (Salze, Ester, Ether, Zucker, Nukleotide, Nukleoside, Peptide und Lipide) dieser genannten Wirkstoffe.

#### Biogene Wirkstoffe

Unter biogenen Wirkstoffen sind beispielsweise Tocopherol, Tocopherolacetat, Tocopherolpalmitat, Ascorbinsäure, Desoxyribonucleinsäure, Retinol, Bisabolol, Allantoin, Phytantriol, Panthenol, AHA-Säuren, Aminosäuren, Ceramide, Pseudoceramide, essentielle Öle, Pflanzenextrakte und Vitaminkomplexe zu verstehen.

#### Deodorantien und keimhemmende Mittel

Kosmetische Deodorantien (Desodorantien) wirken Körpergerüchen entgegen, überdecken oder beseitigen sie. Körpergerüche entstehen durch die Einwirkung von Hautbakterien auf apokrinen Schweiß, wobei unangenehm riechende Abbauprodukte gebildet werden. Dementsprechend ent-

halten Deodorantien Wirkstoffe, die als keimhemmende Mittel, Enzyminhibitoren, Geruchsabsorber oder Geruchsüberdecker fungieren. Als keimhemmende Mittel sind grundsätzlich alle gegen gram-positive Bakterien wirksamen Stoffe geeignet, wie z. B. 4-Hydroxybenzoësäure und ihre Salze und Ester, N-(4-Chlorphenyl)-N'-(3,4-dichlorphenyl)harnstoff, 2,4,4'-Trichlor-2'-hydroxydiphenylether (Triclosan), 4-Chlor-3,5-dimethylphenol, 2,2'-Methylen-bis(6-brom-4-chlorphenol), 3-Methyl-4-(1-methylethyl)phenol, 2-Benzyl-4-chlorphenol, 3-(4-Chlorphenoxy)-1,2-propandiol, 3-Iod-2-propinylbutylcarbamat, Chlorhexidin, 3,4,4'-Trichlorcarbanilid (TTC), antibakterielle Riechstoffe, Thymol, Thymianöl, Eugenol, Nelkenöl, Menthol, Minzöl, Farnesol, Phenoxyethanol, Glycerinmonocaprinat, Glycerinmonocaprylat, Glycerinmonolaurat (GML), Diglycerinmonocaprinat (DMC), Salicylsäure-N-alkylamide wie z. B. Salicylsäure-n-octylamid oder Salicylsäure-n-decylamid.

Als Enzyminhibitoren sind beispielsweise Esteraseinhibitoren geeignet. Hierbei handelt es sich vorzugsweise um Trialkylcitrate wie Trimethylcitrat, Tripropylcitrat, Triisopropylcitrat, Tributylcitrat und insbesondere Triethylcitrat (Hydagen® CAT, Henkel KGaA, Düsseldorf/FRG). Die Stoffe inhibieren die Enzymaktivität und reduzieren dadurch die Geruchsbildung. Weitere Stoffe, die als Esteraseinhibitoren in Betracht kommen, sind Sterolsulfate oder -phosphate, wie beispielsweise Lanosterin-, Cholesterin-, Campesterin-, Stigmasterin- und Sitosterinsulfat bzw. -phosphat, Dicarbonsäuren und deren Ester, wie beispielsweise Glutarsäure, Glutarsäuremonoethylester, Glutarsäurediethylester, Adipinsäure, Adipinsäuremonoethylester, Adipinsäurediethylester, Malonsäure und Malonsäurediethylester, Hydroxycarbonylsäuren und deren Ester wie beispielsweise Citronensäure, Äpfelsäure, Weinsäure oder Weinsäurediethylester, sowie Zinkglycinat.

Als Geruchsabsorber eignen sich Stoffe, die geruchsbildende Verbindungen aufnehmen und weitgehend festhalten können. Sie senken den Partialdruck der einzelnen Komponenten und verringern so auch ihre Ausbreitungsgeschwindigkeit. Wichtig ist, daß dabei Parfums unbeeinträchtigt bleiben müssen. Geruchsabsorber haben keine Wirksamkeit gegen Bakterien. Sie enthalten beispielsweise als Hauptbestandteil ein komplexes Zinksalz der Ricinolsäure oder spezielle, weitgehend geruchsneutrale Duftstoffe, die dem Fachmann als "Fixateure" bekannt sind, wie z. B. Extrakte von Labdanum bzw. Styrax oder bestimmte Abietinsäurederivate. Als Geruchsüberdecker fungieren Riechstoffe oder Parfümöl, die zusätzlich zu ihrer Funktion als Geruchsüberdecker den Deodorantien ihre jeweilige Duftnote verleihen. Als Parfümöl seien beispielsweise genannt Gemische aus natürlichen und synthetischen Riechstoffen. Natürliche Riechstoffe sind Extrakte von Blüten, Stengeln und Blättern, Früchten, Fruchtschalen, Wurzeln, Hölzern, Kräutern und Gräsern,

Nadeln und Zweigen sowie Harzen und Balsamen. Weiterhin kommen tierische Rohstoffe in Frage, wie beispielsweise Zibet und Castoreum. Typische synthetische Riechstoffverbindungen sind Produkte vom Typ der Ester, Ether, Aldehyde, Ketone, Alkohole und Kohlenwasserstoffe. Riechstoffverbindungen vom Typ der Ester sind z.B. Benzylacetat, p-tert.-Butylcyclohexylacetat, Linalylacetat, Phenylethylacetat, Linalylbenzoat, Benzylformiat, Allylcyclohexylpropionat, Styrrallylpropionat und Benzylsalicylat. Zu den Ethern zählen beispielsweise Benzylethylether, zu den Aldehyden z.B. die linearen Alkanale mit 8 bis 18 Kohlenstoffatomen, Citral, Citronellal, Citronellyloxyacetaldehyd, Cyclamenaldehyd, Hydroxycitronellal, Lilial und Bourgeonal, zu den Ketonen z.B. die Jhone und Methylcedrylketon, zu den Alkoholen Anethol, Citronellol, Eugenol, Isoeugenol, Geraniol, Linalool, Phenylethylalkohol und Terpineol, zu den Kohlenwasserstoffen gehören hauptsächlich die Terpene und Balsame. Bevorzugt werden jedoch Mischungen verschiedener Riechstoffe verwendet, die gemeinsam eine ansprechende Duftnote erzeugen. Auch ätherische Öle geringerer Flüchtigkeit, die meist als Aromakomponenten verwendet werden, eignen sich als Parfümöl, z.B. Salbeiöl, Kamillenöl, Nelkenöl, Melissenöl, Minzenöl, Zimtblätteröl, Lindenblütenöl, Wacholderbeerenöl, Vetiveröl, Olibanöl, Galbanumöl, Labdanumöl und Lavandinöl. Vorzugsweise werden Bergamotteöl, Dihydromyrcenol, Lilial, Lyral, Citronellol, Phenylethylalkohol,  $\alpha$ -Hexylzimtaldehyd, Geraniol, Benzylacetin, Cyclamenaldehyd, Linalool, Boisambre Forte, Ambroxan, Indol, Hedioine, Sandelice, Citronenöl, Mandarinenöl, Orangenöl, Allylamylglycolat, Cyclovertal, Lavandinöl, Muskateller Salbeiöl,  $\beta$ -Damascone, Geraniumöl Bourbon, Cyclohexylsalicylat, Vertofix Coeur, Iso-E-Super, Fixolide NP, Evernyl, Iraldein gamma, Phenylessigsäure, Geranylacetat, Benzylacetat, Rosenoxid, Romilat, Irotyl und Floramat allein oder in Mischungen, eingesetzt.

#### Konservierungsmittel

Als Konservierungsmittel eignen sich beispielsweise Phenoxyethanol, Formaldehydlösung, Parabene, Pentandiol oder Sorbinsäure sowie die in Anlage 6, Teil A und B der Kosmetikverordnung aufgeführten weiteren Stoffklassen.

#### Parfümöl

Als Parfümöl seien genannt Gemische aus natürlichen und synthetischen Riechstoffen. Natürliche Riechstoffe sind Extrakte von Blüten (Lilie, Lavendel, Rosen, Jasmin, Neroli, Ylang-Ylang), Stengeln und Blättern (Geranium, Patchouli, Petitgrain), Früchten (Anis, Koriander, Kümmel, Wachol-

der), Fruchtschalen (Bergamotte, Zitrone, Orangen), Wurzeln (Macis, Angelica, Sellerie, Kardamom, Costus, Iris, Calmus), Hölzern (Pinien-, Sandel-, Guajak-, Zedern-, Rosenholz), Kräutern und Gräsern (Estragon, Lemongras, Salbei, Thymian), Nadeln und Zweigen (Fichte, Tanne, Kiefer, Latschen), Harzen und Balsamen (Galbanum, Elemi, Benzoe, Myrrhe, Olibanum, Opoponax). Weiterhin kommen tierische Rohstoffe in Frage, wie beispielsweise Zibet und Castoreum. Typische synthetische Riechstoffverbindungen sind Produkte vom Typ der Ester, Ether, Aldehyde, Ketone, Alkohole und Kohlenwasserstoffe. Riechstoffverbindungen vom Typ der Ester sind z.B. Benzylacetat, Phenoxyethylisobutyrat, p-tert.-Butylcyclohexylacetat, Linalylacetat, Dimethylbenzylcarbinylacetat, Phenylethylacetat, Linalylbenzoat, Benzylformiat, Ethylmethylphenylglycinat, Allylcyclohexylpropionat, Styrallylpropionat und Benzylsalicylat. Zu den Ethern zählen beispielsweise Benzylethylether, zu den Aldehyden z.B. die linearen Alkanale mit 8 bis 18 Kohlenstoffatomen, Citral, Citronellal, Citronellyloxyacetaldehyd, Cyclamenaldehyd, Hydroxycitronellal, Lilial und Bourgeonal, zu den Ketonen z.B. die Jonone,  $\alpha$ -Isomethylionon und Methylcedrylketon, zu den Alkoholen Anethol, Citronellol, Eugenol, Isoeugenol, Geraniol, Linalool, Phenylethylalkohol und Terpineol, zu den Kohlenwasserstoffen gehören hauptsächlich die Terpene und Balsame. Bevorzugt werden jedoch Mischungen verschiedener Riechstoffe verwendet, die gemeinsam eine ansprechende Duftnote erzeugen. Auch ätherische Öle geringerer Flüchtigkeit, die meist als Aromakomponenten verwendet werden, eignen sich als Parfümöl, z.B. Salbeiöl, Kamillenöl, Nelkenöl, Melissenöl, Minzenöl, Zimtblätteröl, Lindenblütenöl, Wacholderbeerenöl, Vetiveröl, Olibanöl, Galbanumöl, Labolannumöl und Lavandinöl. Vorzugsweise werden Bergamotteöl, Dihydromyrcenol, Lilial, Lyral, Citronellol, Phenylethylalkohol,  $\alpha$ -Hexylzimtaldehyd, Geraniol, Benzylacetone, Cyclamenaldehyd, Linalool, Boisambrene Forte, Ambroxan, Indol, Hedione, Sandelice, Citronenöl, Mandarinenöl, Orangenöl, Allylamylglycolat, Cyclovertal, Lavandinöl, Muskateller Salbeiöl,  $\beta$ -Damascone, Geraniumöl Bourbon, Cyclohexylsalicylat, Vertofix Coeur, Iso-E-Super, Fixolide NP, Evernyl, Iraldein gamma, Phenylessigsäure, Geranylacetat, Benzylacetat, Rosenoxid, Romillat, Irotyl und Floramat allein oder in Mischungen, eingesetzt.

### Farbstoffe

Als Farbstoffe können die für kosmetische Zwecke geeigneten und zugelassenen Substanzen verwendet werden, wie sie beispielsweise in der Publikation "**Kosmetische Färbemittel**" der Farbstoffkommission der Deutschen Forschungsgemeinschaft, Verlag Chemie, Weinheim, 1984,

**S.81-106** zusammengestellt sind. Diese Farbstoffe werden üblicherweise in Konzentrationen von 0,001 bis 0,1 Gew.-% m/m, bezogen auf die gesamte Mischung, eingesetzt.

## Beispiele

---

Es wurden Mikroemulsionen der in Tabelle 1 aufgeführten Rezepturen hergestellt. Dazu wurden die öllöslichen Bestandteile auf 70°C bis 80°C erhitzt, geschmolzen, die auf die gleiche Temperatur gebrachte Wasserphase mit den wasserlöslichen Bestandteilen durch Rühren anteilsweise in die Ölphase eingearbeitet und die Formulierung kaltgerührt.

Die Viskosität der Formulierungen wurde durch Messungen mit dem Brookfield RVF Viskosimeter mit einer Helipath TF Spindel bei 23°C und 4 UpM bestimmt.

**Tabelle 1**

**Einfluß von Aluminium-Zirkoniumsalz auf die Viskosität von Mikroemulsionen auf der Basis von Zuckertensiden, Vergleichsrezeptur V1 und erfindungsgemäße Rezepturen 1 bis 4 mit Mengenangaben der Bestandteile in % m/m**

INCI – Bezeichnung	V1	1	2	3	4
Decyl Glucoside	15	15	15	15	15
Glyceryl Oleate	8	8	8	8	8
Diocetylhexane	11	11	7	-	6
Cyclomethicone	11	11	8	11	8
Diocetylcarbonat	-	-	-	11	-
Dicaprylylether	-	-	7	-	6
Aluminium Chlorhydrate	20	-	-	-	-
Aluminium Zirconium	-	20	20	20	20
Tetrachlorohydrex GLY					
PEG-120 Methylglucosidoleat	-	-	-	-	2
Wasser	ad 100				
<b>Eigenschaften</b>					
Aussehen	klar	klar	klar	klar	klar
Viskosität (mPas)	6000	825000	875000	850000	2300000

**Patentansprüche**

---

1. Hochviskose Mikroemulsionen, enthaltend:
  - A) Zuckertenside ,
  - B) Ölkörper und
  - C) Aluminium-Zirkoniumsalze.
2. Mikroemulsionen nach Anspruch 1, **dadurch gekennzeichnet**, daß sie eine Viskosität nach Brookfield (RVT-Viskosimeter, 23°C, 4 UPM, Spindel TF Helipath) von mindestens 100 000 mPas haben.
3. Mikroemulsionen nach den Ansprüchen 1 und/oder 2, **dadurch gekennzeichnet**, daß sie als Bestandteile Zuckertenside enthalten, die ausgewählt sind aus der Gruppe, die gebildet wird von
  - A1) Alkyl- (und/oder Alkenyl) oligoglycosiden und
  - A2) Fettsäure-N-alkylpolyhydroxyalkylamiden.
4. Mikroemulsionen gemäß mindestens einem der Ansprüche 1 bis 3, **dadurch gekennzeichnet**, daß sie als Komponente (A1) Alkyl- und/oder Alkenyloligoglykoside der Formel (I) enthalten,

 $R^1O-[G]_p$ 

(I)

in der R<sup>1</sup> für einen Alkyl- und/oder Alkenylrest mit 4 bis 22 Kohlenstoffatomen, G für einen Zuckerrest mit 5 oder 6 Kohlenstoffatomen und p für Zahlen von 1 bis 10 steht.

5. Mikroemulsionen gemäß mindestens einem der Ansprüche 1 bis 4, **dadurch gekennzeichnet**, daß sie als Komponente (A2) Fettsäure-N-alkylpolyhydroxyalkylamide der Formel (II) enthalten,



in der  $\text{R}^2\text{CO}$  für einen aliphatischen Acylrest mit 6 bis 22 Kohlenstoffatomen,  $\text{R}^3$  einen Alkyl- oder Hydroxyalkylrest mit 1 bis 4 Kohlenstoffatomen und  $[\text{Z}]$  für einen linearen oder verzweigten Polyhydroxyalkylrest mit 3 bis 12 Kohlenstoffatomen und 3 bis 10 Hydroxylgruppen steht.

6. Hochviskose Mikroemulsionen gemäß mindestens einem der Ansprüche 1 bis 5, **dadurch gekennzeichnet**, daß sie als Komponente B Ölkörper enthalten, die ausgewählt sind aus der Gruppe, die gebildet wird von Guerbetalkoholen auf Basis von Fettalkoholen mit 6 bis 18 Kohlenstoffatomen, Estern von linearen  $\text{C}_6\text{-C}_{20}$ -Fettsäuren mit linearen  $\text{C}_6\text{-C}_{20}$ -Fettalkoholen, Estern von verzweigten  $\text{C}_6\text{-C}_{13}$ -Carbonsäuren mit linearen  $\text{C}_6\text{-C}_{20}$ -Fettalkoholen, Estern von linearen  $\text{C}_6\text{-C}_{18}$ -Fettsäuren mit verzweigten Alkoholen, Estern von linearen und/oder verzweigten Fettsäuren mit mehrwertigen Alkoholen und/oder Guerbetalkoholen, Estern von Hydroxycarbonsäuren mit linearen oder verzweigten  $\text{C}_6\text{-C}_{22}$ -Fettalkoholen, Triglyceriden auf Basis  $\text{C}_6\text{-C}_{10}$ -Fettsäuren, Estern von  $\text{C}_6\text{-C}_{22}$ -Fettalkoholen und/oder Guerbetalkoholen mit aromatischen Carbonsäuren, Dicarbonsäureestern, pflanzlichen Ölen, verzweigten primären Alkoholen, substituierten Cyclohexanen, linearen und verzweigten  $\text{C}_6\text{-C}_{22}$ -Fettalkoholcarbonaten, Guerbetcarbonaten, Estern der Benzoesäure mit linearen und/oder verzweigten  $\text{C}_6\text{-C}_{22}$ -Alkoholen, linearen oder verzweigten, symmetrischen oder unsymmetrischen Dialkylethern mit 6 bis 22 Kohlenstoffatomen pro Alkylgruppe, Ringöffnungsprodukten von epoxidierten Fettsäureestern mit Polyolen, Siliconölen und/oder aliphatischen bzw. naphthenischen Kohlenwasserstoffen.
7. Mikroemulsionen gemäß mindestens einem der Ansprüche 1 bis 6, **dadurch gekennzeichnet**, daß sie als Komponente C Aluminium-Zirkoniumsalze enthalten, die ausgewählt sind aus der Gruppe, die gebildet wird von Aluminium-Zirkonium-Trichlorohydrat, Aluminium-Zirkonium-Tetrachlorohydrat, Aluminium-Zirkonium-Pentachlorohydrat, Aluminium-Zirkonium-Octachlorohydrat und deren Komplexverbindungen.

8. Mikroemulsionen gemäß mindestens einem der Ansprüche 1 bis 7, **dadurch gekennzeichnet**, daß sie als fakultative Komponente Verdickungsmittel enthalten.
9. Mikroemulsionen gemäß mindestens einem der Ansprüche 1 bis 8, **dadurch gekennzeichnet**, daß sie
  - A) 1 – 40 % m/m Zuckertenside
  - B) 10 – 50 % m/m Ölkörper
  - C) 5 – 40 % m/m Aluminium-Zirkoniumsalze
  - D) 0 – 10% m/m Verdickungsmittelenthalten, mit der Maßgabe, daß sich die Mengenangaben gegebenenfalls mit Wasser und/oder anderen üblichen Hilfs- und Zusatzstoffen zu 100 % m/m addieren.
10. Verwendung von hochviskosen Mikroemulsionen gemäß Anspruch 1 zur Herstellung von kosmetischen Gel - und Stiftformulierungen.

## INTERNATIONAL SEARCH REPORT

Inte  
nal Application No  
PCT/EP 01/00986A. CLASSIFICATION OF SUBJECT MATTER  
IPC 7 A61K7/38 A61K7/32 A61K7/00

According to International Patent Classification (IPC) or to both national classification and IPC

## B. FIELDS SEARCHED

Minimum documentation searched (classification system followed by classification symbols)

IPC 7 A61K

Documentation searched other than minimum documentation to the extent that such documents are included in the fields searched

Electronic data base consulted during the international search (name of data base and, where practical, search terms used)

WPI Data, PAJ, EPO-Internal

## C. DOCUMENTS CONSIDERED TO BE RELEVANT

Category °	Citation of document, with indication, where appropriate, of the relevant passages	Relevant to claim No.
X	GB 2 299 270 A (UNILEVER PLC) 2 October 1996 (1996-10-02) page 4, line 6 - line 14; claims 1-5; examples 14,17,16 page 5, line 23 - line 32 ---	1-4,6-10
X	WO 96 23483 A (SQUIBB BRISTOL MYERS CO) 8 August 1996 (1996-08-08) page 6, line 16 -page 8, line 2 page 12, line 13 - line 16 example V ---	1,3,4, 6-9
X	US 5 980 874 A (BANOWSKI BERNHARD ET AL) 9 November 1999 (1999-11-09) claim 15 column 2, line 13 - line 24 column 3, line 66 -column 4, line 7 column 5, line 49 - line 55 ---	1-9
-/-		

 Further documents are listed in the continuation of box C. Patent family members are listed in annex.

° Special categories of cited documents :

- \*A\* document defining the general state of the art which is not considered to be of particular relevance
- \*E\* earlier document but published on or after the international filing date
- \*L\* document which may throw doubts on priority claim(s) or which is cited to establish the publication date of another citation or other special reason (as specified)
- \*O\* document referring to an oral disclosure, use, exhibition or other means
- \*P\* document published prior to the international filing date but later than the priority date claimed

- \*T\* later document published after the international filing date or priority date and not in conflict with the application but cited to understand the principle or theory underlying the invention
- \*X\* document of particular relevance; the claimed invention cannot be considered novel or cannot be considered to involve an inventive step when the document is taken alone
- \*Y\* document of particular relevance; the claimed invention cannot be considered to involve an inventive step when the document is combined with one or more other such documents, such combination being obvious to a person skilled in the art.
- \*&\* document member of the same patent family

Date of the actual completion of the international search

13 June 2001

Date of mailing of the international search report

12/07/2001

Name and mailing address of the ISA

European Patent Office, P.B. 5818 Patentlaan 2  
NL - 2280 HV Rijswijk  
Tel. (+31-70) 340-2040, Tx. 31 651 epo nl,  
Fax: (+31-70) 340-3016

Authorized officer

Pregetter, M

## INTERNATIONAL SEARCH REPORT

Intel	nal Application No
PCT/EP 01/00986	

## C.(Continuation) DOCUMENTS CONSIDERED TO BE RELEVANT

Category	Citation of document, with indication, where appropriate, of the relevant passages	Relevant to claim No.
X	DE 195 14 269 A (HENKEL KGAA) 17 October 1996 (1996-10-17) claim 1 page 3, line 21 - line 24 page 2, line 45 - line 51 page 3, line 45 - line 48 -----	1-4,6-9
A	EP 0 291 334 A (UNILEVER PLC ;UNILEVER NV (NL)) 17 November 1988 (1988-11-17) the whole document -----	1-10

## INTERNATIONAL SEARCH REPORT

Information on patent family members

Intel

Patent Application No

PCT/EP 01/00986

Patent document cited in search report	Publication date	Patent family member(s)			Publication date
GB 2299270	A 02-10-1996	AU 719304	B		04-05-2000
		AU 3789495	A		10-10-1996
WO 9623483	A 08-08-1996	US 5575990	A		19-11-1996
		AU 694962	B		06-08-1998
		AU 4109896	A		21-08-1996
		CA 2212187	A		08-08-1996
		CN 1175207	A		04-03-1998
		EP 0801556	A		22-10-1997
		JP 10513179	T		15-12-1998
US 5980874	A 09-11-1999	DE 19530220	A		20-02-1997
		WO 9706776	A		27-02-1997
		EP 0845978	A		10-06-1998
DE 19514269	A 17-10-1996	AU 5500196	A		07-11-1996
		WO 9632923	A		24-10-1996
EP 0291334	A 17-11-1988	AT 94054	T		15-09-1993
		AU 597822	B		07-06-1990
		AU 1608988	A		17-11-1988
		BR 8802347	A		13-12-1988
		CA 1325776	A		04-01-1994
		DE 3883838	D		14-10-1993
		DE 3883838	T		20-01-1994
		ES 2059518	T		16-11-1994
		JP 1799931	C		12-11-1993
		JP 5009405	B		04-02-1993
		JP 63303918	A		12-12-1988
		US 4948578	A		14-08-1990
		ZA 8803407	A		31-01-1990

# INTERNATIONALER RECHERCHENBERICHT

Internationales Aktenzeichen  
PCT/EP 01/00986

A. KLASIFIZIERUNG DES ANMELDUNGSGEGENSTANDES  
IPK 7 A61K7/38 A61K7/32 A61K7/00

Nach der Internationalen Patentklassifikation (IPK) oder nach der nationalen Klassifikation und der IPK

## B. RECHERCHIERTE GEBIETE

Recherchierte Mindestprüfstoff (Klassifikationssystem und Klassifikationssymbole)  
IPK 7 A61K

Recherchierte aber nicht zum Mindestprüfstoff gehörende Veröffentlichungen, soweit diese unter die recherchierten Gebiete fallen

Während der internationalen Recherche konsultierte elektronische Datenbank (Name der Datenbank und evtl. verwendete Suchbegriffe)

WPI Data, PAJ, EPO-Internal

## C. ALS WESENTLICH ANGESEHENE UNTERLAGEN

Kategorie <sup>o</sup>	Bezeichnung der Veröffentlichung, soweit erforderlich unter Angabe der in Betracht kommenden Teile	Betr. Anspruch Nr.
X	GB 2 299 270 A (UNILEVER PLC) 2. Oktober 1996 (1996-10-02) Seite 4, Zeile 6 - Zeile 14; Ansprüche 1-5; Beispiele 14,17,16 Seite 5, Zeile 23 - Zeile 32 ---	1-4,6-10
X	WO 96 23483 A (SQUIBB BRISTOL MYERS CO) 8. August 1996 (1996-08-08) Seite 6, Zeile 16 -Seite 8, Zeile 2 Seite 12, Zeile 13 - Zeile 16 Beispiel V ---	1,3,4, 6-9
X	US 5 980 874 A (BANOWSKI BERNHARD ET AL) 9. November 1999 (1999-11-09) Anspruch 15 Spalte 2, Zeile 13 - Zeile 24 Spalte 3, Zeile 66 -Spalte 4, Zeile 7 Spalte 5, Zeile 49 - Zeile 55 ---	1-9
-/-		

Weitere Veröffentlichungen sind der Fortsetzung von Feld C zu entnehmen

Siehe Anhang Patentfamilie

- ° Besondere Kategorien von angegebenen Veröffentlichungen :
- "A" Veröffentlichung, die den allgemeinen Stand der Technik definiert, aber nicht als besonders bedeutsam anzusehen ist
- "E" älteres Dokument, das jedoch erst am oder nach dem internationalen Anmelde datum veröffentlicht worden ist
- "L" Veröffentlichung, die geeignet ist, einen Prioritätsanspruch zweifelhaft erscheinen zu lassen, oder durch die das Veröffentlichungsdatum einer anderen im Recherchenbericht genannten Veröffentlichung belegt werden soll oder die aus einem anderen besonderen Grund angegeben ist (wie ausgeführt)
- "O" Veröffentlichung, die sich auf eine mündliche Offenbarung, eine Benutzung, eine Ausstellung oder andere Maßnahmen bezieht
- "P" Veröffentlichung, die vor dem internationalen Anmelde datum, aber nach dem beanspruchten Prioritätsdatum veröffentlicht worden ist
- "T" Spätere Veröffentlichung, die nach dem internationalen Anmelde datum oder dem Prioritätsdatum veröffentlicht worden ist und mit der Anmeldung nicht kollidiert, sondern nur zum Verständnis des der Erfindung zugrundeliegenden Prinzips oder der ihr zugrundeliegenden Theorie angegeben ist
- "X" Veröffentlichung von besonderer Bedeutung; die beanspruchte Erfindung kann allein aufgrund dieser Veröffentlichung nicht als neu oder auf erforderlicher Tätigkeit beruhend betrachtet werden
- "Y" Veröffentlichung von besonderer Bedeutung; die beanspruchte Erfindung kann nicht als auf erforderlicher Tätigkeit beruhend betrachtet werden, wenn die Veröffentlichung mit einer oder mehreren anderen Veröffentlichungen dieser Kategorie in Verbindung gebracht wird und diese Verbindung für einen Fachmann naheliegend ist
- "&" Veröffentlichung, die Mitglied derselben Patentfamilie ist

Datum des Abschlusses der internationalen Recherche

Absendedatum des internationalen Recherchenberichts

13. Juni 2001

12/07/2001

Name und Postanschrift der Internationalen Recherchenbehörde  
Europäisches Patentamt, P.B. 5818 Patentlaan 2  
NL - 2280 HV Rijswijk  
Tel. (+31-70) 340-2040, Tx. 31 651 epo nl,  
Fax: (+31-70) 340-3016

Bevollmächtigter Bediensteter

Pregetter, M

## INTERNATIONALER RECHERCHENBERICHT

Inte

iales Aktenzeichen

PCT/EP 01/00986

## C.(Fortsetzung) ALS WESENTLICH ANGESEHENE UNTERLAGEN

Kategorie <sup>a</sup>	Bezeichnung der Veröffentlichung, soweit erforderlich unter Angabe der in Betracht kommenden Teile	Betr. Anspruch Nr.
X	DE 195 14 269 A (HENKEL KGAA) 17. Oktober 1996 (1996-10-17) Anspruch 1 Seite 3, Zeile 21 – Zeile 24 Seite 2, Zeile 45 – Zeile 51 Seite 3, Zeile 45 – Zeile 48 ----	1-4,6-9
A	EP 0 291 334 A (UNILEVER PLC ;UNILEVER NV (NL)) 17. November 1988 (1988-11-17) das ganze Dokument -----	1-10

**INTERNATIONALER RECHERCHENBERICHT**

Angaben zu Veröffentlichungen, die zur selben Patentfamilie gehören

Inter

ales Aktenzeichen

PCT/EP 01/00986

Im Recherchenbericht angeführtes Patentdokument		Datum der Veröffentlichung	Mitglied(er) der Patentfamilie		Datum der Veröffentlichung
GB 2299270	A	02-10-1996	AU	719304 B AU 3789495 A	04-05-2000 10-10-1996
WO 9623483	A	08-08-1996	US	5575990 A	19-11-1996
			AU	694962 B	06-08-1998
			AU	4109896 A	21-08-1996
			CA	2212187 A	08-08-1996
			CN	1175207 A	04-03-1998
			EP	0801556 A	22-10-1997
			JP	10513179 T	15-12-1998
US 5980874	A	09-11-1999	DE	19530220 A	20-02-1997
			WO	9706776 A	27-02-1997
			EP	0845978 A	10-06-1998
DE 19514269	A	17-10-1996	AU	5500196 A	07-11-1996
			WO	9632923 A	24-10-1996
EP 0291334	A	17-11-1988	AT	94054 T	15-09-1993
			AU	597822 B	07-06-1990
			AU	1608988 A	17-11-1988
			BR	8802347 A	13-12-1988
			CA	1325776 A	04-01-1994
			DE	3883838 D	14-10-1993
			DE	3883838 T	20-01-1994
			ES	2059518 T	16-11-1994
			JP	1799931 C	12-11-1993
			JP	5009405 B	04-02-1993
			JP	63303918 A	12-12-1988
			US	4948578 A	14-08-1990
			ZA	8803407 A	31-01-1990